ÜBER

BROMDERIVATE DES ANETHOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDERS UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT

VON

OTTMAR GÜNTHERT.

AUS ULM a./D.

STUTTGART.

DRUCK VON W. KOHLHAMMER.

1889.

ÜBER

BROMDERIVATE DES ANETHOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDERS UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT

VON

OTTMAR GÜNTHERT.

AUS ULM a./D.

STUTTGART.

DRUCK VON W. KOHLHAMMER.

1889.

SEINEN LIEBEN ELTERN

IN TIEFSTER HOCHACHTUNG UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0113

Die nachstehende Arbeit habe ich in dem, unter der Leitung des Herrn Professor Dr. Carl Hell stehenden Laboratorium für organische und synthetische Chemie an der Königl. Techn. Hochschule zu Stuttgart ausgeführt.

Ich ergreife hier mit Freuden die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. C. Hell für sein, meiner Arbeit zugewandtes Interesse und Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Die Einwirkung des Broms auf Anethol ist verhältnismässig noch wenig untersucht.

Nachdem zuerst [1]) Cahours bei dieser Behandlung ein Tribromanethol, das er als ein Substitutionsprodukt ansah, in Kristallen erhalten hatte, zeigte später [2]) Ladenburg, dass bei vorsichtigem Behandeln mit Brom ein Dibromadditionsprodukt gleichfalls kristallisiert erhalten werden konnte. Darnach war es wahrscheinlich, dass auch das Tribromanethol von Cahours nur teilweise ein Substitutionsprodukt sei, was in der Folge durch die eingehenden Versuche von Gärttner und Hell bestätigt wurde.

Durch diese Untersuchung wurde festgestellt, dass das Hauptprodukt der Einwirkung von Bromdämpfen auf Anethol, oder von Brom auf die Ätherlösung des Anethols das Monobromanetholdibromid von der Formel

$C_6H_3(OCH_3)BrCH_2CHBrCH_2Br$ sei, dass ferner daraus durch Oxydation ein eigentümliches bromhaltiges Keton erhalten werde, dessen Zusammensetzung aus der Thatsache, dass bei weitergehender Oxydation mit Chamäleonlösung eine

---

[1]) Annal. B. 35. 321. Annal. B. 41. 61.

[2]) Annal. Suppl. 8. 87.

Ketonsäure und nur Spuren von Essigsäure erhalten werden, gemäss der Formel $C_6H_3BrCH_2COCH_2Br$ anzunehmen war. Durch Einwirkung von Kaliumacetat und Ammoniak auf das Keton erhielten sie weitere Produkte. Außerdem gelang es ihnen, durch Zinkstaub die beiden Bromatome der Seitenkette wegzunehmen und dadurch die Allylgruppe wieder herzustellen. Sie beobachteten ferner, dass das Produkt ein niedrig gebromtes Keton sei, und ebenso machte ihr Versuch es wahrscheinlich, dass noch ein höher bromiertes Keton existiere. Eine genauere Untersuchung dieser Produkte musste aber aus Mangel an Material unterbleiben. Es schien mir daher ganz interessant, diese Versuche in der angedeuteten Richtung weiter fortzusetzen und die noch vorhandenen Lücken zu ergänzen.

Darstellung des Monobromanetholdibromids. $C_{10}H_{11}Br_3O$.

Zur Darstellung dieses Bromids benützte ich das aus der fraktionierten Destillation des Sternanisöls (Oleum anisi stellati) gewonnene Anethol $C_{10}H_{12}O$, und zwar verwendete ich hiezu den zwischen 226°—236° übergegangenen Teil. Die Bromierung nahm ich in derselben Weise wie Gärttner vor.

In die Lösung von Anethol in absolutem, alkohol- und wasserfreiem Äther wurde Brom eingetröpfelt und das, nach dem Verdunsten des Äthers zurückgebliebene, kristallinisch feste Produkt wurde mit kaltem Alkohol angerieben, auf dem Saugfilter mit Alkohol ausgewaschen und aus schwerflüchtigem, zwischen 90°—120° siedendem Petroleumäther umkristallisiert. Es bildeten sich derbe,

stark lichtbrechende Nadeln vom Schmelzpunkte 108°. Der Schmelzpunkt stimmte mit dem von Gärttner erhaltenen überein.

Die Brombestimmung lieferte:

0,245 gr. Substanz gaben 0,356 gr AgBr.

oder 61,63 % Br.

Die Formel $C_{10}H_{11}Br_3O$ verlangt 62,0 % Br.

Nach Gärttner und Hell ist die Anwendung von heissem Alkohol zum Auswaschen zu vermeiden, weil durch denselben eine Einwirkung unter Bildung eines schwer kristallisierbaren Produktes stattfindet.

Ich untersuchte daher diese Einwirkung des heissen Alkohols genauer, um die Natur der hiebei entstehenden Verbindung aufzuklären.

Einwirkung von Alkohol auf das Monobromanetholdibromid. $C_{10}H_{11}Br_3O$.

Es wurden 50 gr des Bromids mit absolutem Alkohol einige Tage lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols, welcher den deutlichen Geruch von Bromäthyl hatte, hinterblieb eine sirupdicke Masse, welche in Wasser gegossen, nach einiger Zeit erstarrte und aus Äther umkristallisiert werden konnte. Man erhielt auf diese Weise schöne lange, prismatische Kristalle, welche geruch- und geschmacklos waren und einen Schmelzpunkt von 62° aufwiesen. In Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform waren dieselben leicht, in Petroleumäther dagegen sehr schwer löslich.

Die Brombestimmung ergab:

1. 0,215 gr S. — 0,265 gr AgBr.
2. 0,228 „ „ — 0,280 „ „ „

oder 1. 52,09 % Br, 2. 52,19 % Br. Berechnet für die Formel $C_{10}H_{10}Br_2O$ das heisst $C_{10}H_{11}Br_3O$ — BrH = 52,2 % Br.

Die Einwirkung des Alkohols fand daher in der Weise statt, dass aus dem Monobromanetholdibromid ein Mol. BrH austrat.

Auch Wasser wirkte bei höherer Temperatur verändernd auf das Bromid ein.

Einwirkung von Wasser auf das Monobromanetholdibromid.

50 gr des Bromids wurden mit einem Überschuss von Wasser gekocht. Es resultierte dabei eine braune zähe Masse, die auch nach wochen- und monatelangem Stehen nicht erstarrte und auch aus Äther, Alkohol oder Benzol, in welchen Lösungsmitteln sie leicht löslich war, nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet, ergab sie bei der Bestimmung ihres Bromgehalts folgende Zahlen:

1. 0,260 gr S. — 0,302 gr AgBr.
2. 0,275 „ „ — 0,320 „ „ „

oder 1. 49,23 % Br, 2. 49,45 % Br.

Berechnet für die Formel:

$C_{10}H_{12}Br_2O_2$ = 49,3 % Br.

Die Einwirkung von Wasser hätte nach diesem Ergebnis nicht in einer Abspaltung von BrH, sondern im Austausche von Br gegen OH. bestanden.

Um zu erfahren, an welcher Stelle der Austausch des Br gegen OH stattgefunden habe, wurde das Produkt einer Oxydation mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung unterworfen, welche schon in der Kälte deutlich unter

schwacher Bromentwicklung von statten ging und namentlich beim Erwärmen zu einer energischen Reaktion sich steigerte. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs fiel auf Wasserzusatz eine braune, gallertartige Masse von scharfem, die Augen heftig reizenden Geruch aus, aus welcher durch Natriumcarbonat etwas Bromanissäure $C_8H_7BrO_3$ erhalten wurde. Die Hauptmenge blieb aber ungelöst.

Dieselbe konnte nicht fest und hauptsächlich nicht rein erhalten werden, es unterblieb daher eine nähere Untersuchung. Möglicherweise bestand die Verbindung aus einem acroleïnartigen Oxydationsprodukte des Carbinols.

Einwirkung von Anilin auf das Monobromanetholdibromid.

Bemerkenswert war ferner die Einwirkung des Anilins auf das Bromid. Beim Auflösen des letzteren in überschüssigem Anilin fand unter lebhafter Reaktion die Ausscheidung von bromwasserstoffsaurem Anilin statt und nach dem Abfiltrieren der Anilinlösung und Versetzen mit Salzsäure blieb ein gelbgefärbtes Pulver zurück, welches bei 75° schmolz, sich ziemlich leicht in Äther, Alkohol und Benzol löste, nach dem Verdunsten der Lösungsmittel aber als harzige Masse zurückblieb und beim Versetzen mit Chromsäure in eine tief schwarzgefärbte Verbindung überging.

Die Brombestimmung lieferte:

0,261 gr S. — 0,161 gr AgBr.

oder 26,05 % Br.

Berechnet für:

$C_{16}H_{16}OBrN$ = 25,15 % Br.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat fand gleichfalls unter lebhafter Reaktion statt, es entwickelte sich Anilin und aus der alkalischen Lösung schied Schwefelsäure einen voluminösen Niederschlag ab, der nach wiederholtem Lösen in Alkali und Wiederabscheiden durch Säure einen Schmelzpunkt von 213° zeigte, in Äther und Alkohol leicht löslich war und aus ersterem beim Verdunsten in derben Kristallen sich abschied. Dem Schmelzpunkte nach war dieses Oxydationsprodukt Monobromanissäure $C_8H_7BrO_3$.

Gärttner und Hell hatten durch Einwirkung von Ammoniak auf das aus dem Monobromanetholdibromid durch Oxydation mit Chromsäure entstandene Keton $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ ein, den Isoindolen entsprechendes zusammengesetztes Stickstoff-Derivat erhalten, es war daher interessant, auch die Einwirkung des Anilins auf dieses Keton kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke stellte ich durch Oxydation mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung eine grösssere Menge des vorher erwähnten Ketons $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ dar.

Darstellung des Ketons des Monobromanetholdibromids. $C_{10}H_{10}Br_2O_2$.

Ich führte diesesmal, abweichend von den früheren Versuchen, die Oxydation in offener Schale und unter Zusatz von weniger Eisessig aus. Die Oxydation verlief dadurch viel rascher, aber auch um so heftiger. Das gebildete Keton war sofort beim Erkalten der Lösung auskristallisiert und zwar in feinen Nadeln, welche durch Auswaschen mit Wasser auf dem Saugfilter verhältnismässig rein erhalten werden konnten. Nach dem Auskochen mit Natriumcarbonat wurde die Verbindung aus

Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der feinen Nadeln lag bei 99°. Die Brombestimmung ergab:

0,290 gr S. — 0,340 gr AgBr.

oder 49,65 % Br.

Die Formel $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ verlangt 49,68 % Br.

Einwirkung von Anilin auf das Keton.

Beim Erhitzen dieses Ketons mit überschüssigem Anilin über der freien Flamme schied sich bromwasserstoffsaures Anilin aus, welches abfiltriert wurde, während die dunkelrotgefärbte Lösung zur Entfernung des Anilinüberschusses mit Salzsäure behandelt wurde. Es bildete sich zuerst ein harzig ausfallender Körper, welcher aber nach einiger Zeit fest und pulverig wurde. Dieses gelbliche Pulver wurde dann zuerst mit Salzsäure ausgewaschen und nach dem Trocknen an der Luft in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung schieden sich neben einem dunkelroten Harze feine gelblich gefärbte, meistens zu kleinen Büscheln vereinigte Nadeln ab, welche durch Abschlemmen von dem an den Wänden festhaftenden Harze getrennt und durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol rein, von dem konstanten Schmelzpunkte 119°, erhalten werden konnten. Eine Analyse dieser Verbindung ergab folgende Werte:

0,304 gr S. — 0,178 gr AgBr.
0,301 „ „ - 0,635 gr CO_2 und 0,127 gr H_2O.

Br. 24,68 %.
C. 57,47 %.
H. 4,68 %.

Berechnet für die Formel $C_{16}H_{16}O_2BrN$:

Br. 23,95 %.
C. 57,48 %.
H. 4,79 %.

Die neue Verbindung ist darnach durch Eintritt des Anilinrestes an Stelle des Bromatoms der Seitenkette entstanden. Sie löste sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, dagegen schwer in Petroleumäther. In konz. Schwefelsäure löste sie sich ebenfalls mit grüner Färbung auf und fiel auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus.

Darstellung des Anetholdibromids. $C_{10}H_{12}Br_2O$.

Bei der Oxydation des Monobromanetholdibromids erhielten Gärttner und Hell in der Mutterlauge des hiebei entstandenen Ketons grosse, stark lichtbrechende Kristalle, welche einen niedrigeren Bromgehalt zeigten und daher wahrscheinlich von dem bei der Oxydation dem Monobromanetholdibromid beigemengten Anetholdibromid $C_{10}H_{12}Br_2O$ herrührten.

Um dieses dabei entstehende Keton näher zu untersuchen, stellte ich eine grössere Quantität des Anetholdibromids her, indem ich in die Lösung von Anethol in dem doppelten Volumen reinen Äthers unter starker Abkühlung mit Eiswasser Brom langsam eintröpfelte. Die nach dem Verdunsten des Äthers zurückgebliebene kristallinische Masse wurde mit Petroleumäther angerieben, abgepresst und wiederholt aus heissem leichtflüchtigem Petroleumäther umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der feinen, nadelförmigen Kristalle lag bei 67°

und stimmte darin mit dem schon von Ladenburg erhaltenen Produkte überein.

Die Brombestimmung lieferte:

0,228 gr S. — 0,278 gr AgBr.

oder 51,75 % Br.

Die Formel $C_{10}H_{12}Br_2O$ verlangt 51,9 % Br.

Aus der dunklen schmierigen Mutterlauge, welche beim Umkristallisieren zurückblieb, wurden derbe Kristalle vom Aussehen des Monobromanetholdibromids $C_{10}H_{11}Br_3O$ gewonnen, welche sich durch ihren Schmelzpunkt 108° als solches erwiesen und welche jedenfalls durch einen kleinen Überschuss von Brom entstanden waren.

Mit diesem Anetholdibromid stellte ich nun analoge Versuche an, wie mit dem Monobromanetholdibromid, welche ergaben, dass sich dasselbe grösstenteils ähnlich dem höheren Bromid verhielt, dass aber auch bei einigen entstandenen Produkten interessante Unterschiede nachgewiesen werden konnten.

Einwirkung von Alkohol auf das Anetholdibromid $C_{10}H_{12}Br_2O$.

Kochender Alkohol veränderte dieses Bromid ebenfalls. Liess man 20 gr mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler einige Tage lang kochen, so blieb nach dem Abdestillieren des Alkohols eine dunkelbraun gefärbte harzige Masse zurück, welche einen starken Anetholgeruch besass und trotz allen Bemühungen nicht in festem Zustande erhalten werden konnte. Sie löste sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, teil-

weise auch in Petroleumäther. Beim Verdunsten der Lösungsmittel aber blieb die gleiche dunkle Schmiere zurück. Die Brombestimmung ergab:

0,210 gr S. — 0,142 gr AgBr.

oder 28,57 % Br.

Die, nach Analogie bei dem Monobromanetholdibromid entstandene Verbindung $C_{10}H_{11}BrO$ d. h. $C_{10}H_{12}Br_2O$ — BrH verlangt 35,2 % Br, während eine durch den Eintritt von OC_2H_5 an Stelle von Brom gebildete Verbindung $C_{12}H_{17}BrO_2$ 29,3 % Br. erfordert.

Es schien darnach, dass hier die Umsetzung eher in letzterer Weise stattgefunden habe, musste mir jedoch bei der Unmöglichkeit, die Verbindung bis jetzt in reinem Zustande zu erhalten, eine bestimmtere Ansicht darüber bis später vorbehalten.

Oxydation des Anetholdibromids mit Chromsäure.

Bei der Oxydation des Dibromids mit Chromsäure in Eisessig trat schon in der Kälte eine lebhafte Reaktion ein, neben Entwicklung von Brom Nachdem durch Erwärmen die Oxydation vollends zu Ende gebracht wurde und die Lösung eine rein dunkelgrüne Färbung angenommen hatte, wurde der Eisessig abdestilliert und der Rückstand in Wasser gegossen.

Es schied sich hiebei eine gelblich gefärbte halbfeste Masse ab, welche durch Filtrieren von der Chromoxydlösung getrennt, mit Wasser ausgewaschen und sodann mit Natriumcarbonat ausgekocht wurde. Aus heissem Petroleumäther konnte dann die Masse umkristallisiert werden.

Die Trennung des aus dem Dibromid $C_{10}H_{12}Br_2O$ entstandenen Ketons von dem aus dem Monobromane-

tholdibromid $C_{10}H_{11}Br_3O$ entstehenden, dessen Bildung sich auch bei noch so vorsichtigem Bromieren des Anethols kaum vermeiden lässt, bot einige Schwierigkeiten. Am besten gelangte man zum Ziel, wenn man nach dem Erkalten der heissen Lösung die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Kristallen abgoss und langsam verdunsten liess. In den zuerst ausgeschiedenen Kristallen fand sich fast ausschliesslich das höher bromierte Keton vor, während in der beim Verdunsten erhaltenen Kristallmasse das nieder bromierte Keton vorhanden war, welches durch fünf- bis sechsmalige Wiederholung dieser Operation schliesslich ganz rein erhalten werden konnte. Das Keton kristallisierte in schönen grossen, stark lichtbrechenden Flächen, welche fast denselben Schmelzpunkt wie das nicht oxydierte Produkt, nämlich 65°—67° zeigten. Die Verbindung besass einen eigentümlich beissenden, die Augen heftig angreifenden Geruch und erregte, auf die Haut gebracht, auf zarteren Teilen derselben heftiges Brennen. Sie löste sich leicht in Äther, Alkohol und Petroleumäther. Die Ausbeute an ganz reinem Material war jedoch sehr gering.

Bei der Brombestimmung wurde gefunden:

0,200 gr S. — 0,154 gr AgBr.

oder 32,50 % Br.

Berechnet für:

$C_{10}H_{11}BrO_2$ = 32,90 % Br.

Der Verlauf der Oxydation fand also hier in ähnlicher Weise wie bei dem Monobromanetholdibromid statt.

Einwirkung von Ammoniak auf das Keton.

Beim Erhitzen mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre löste sich das Keton

unter Gelbfärbung auf und nach dem Abdestillieren des Alkohols und Ammoniaks blieb eine grünliche Masse zurück, die in Wasser unlöslich war und damit ausgewaschen werden konnte. In heissem Alkohol gelöst, schied sich beim Erkalten ein gelbes Kristallpulver vom Schmelzpunkte 176° ab. Dasselbe löste sich leicht in Äther, schwerer in Alkohol, mit intensiv goldgelber Farbe. In Petroleumäther war es unlöslich. Eine vollständige Analyse dieser Verbindung gab folgende Zahlen:

0,263 gr S. — bei 21° und 733 mm lieferten 20,0 cbm N.

0.339 gr S. — 0,921 gr. CO_2 und 0.179 gr H_2O.

C. 74,0 %.

H. 5,86 %.

N. 8,5 %.

Berechnet für $C_{10}H_{11}NO$.

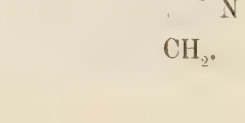
C. 74,5 %.

H. 6,8 %.

N. 8,6 %.

Die Einwirkung des Ammoniaks hatte demnach in derselben Weise stattgefunden wie bei dem zweifach gebromten Keton $C_{10}H_{10}Br_2O_2$. Zuerst wurde das Bromatom der Seitenkette durch NH_2 ersetzt und dieses kondensierte sich mit der CO-Gruppe unter Austritt von 1 Molekül H_2O.

Die Konstitutionsformel wäre:



Es muss jedoch auch hier dahingestellt bleiben, ob der Verbindung das Molekulargewicht $C_{10}H_{11}NO$, oder ein doppelt so grosses zukommt.

Einwirkung von Anilin auf das Keton.

Beim Erhitzen mit Anilin in alkoholischer oder ätherischer Lösung bildete sich neben bromwasserstoffsaurem Anilin eine harzige Masse, welche nicht kristallisierte und sich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig mit rotbrauner Farbe löste, beim Verdunsten dieser Lösungsmittel aber immer wieder nur in Form eines dunklen Harzes erhalten werden konnte. Da alle Versuche scheiterten, ein kristallisiertes Produkt zu erhalten, auch die Einwirkung von Acetylchlorid zu keinem greifbaren Resultate führte, so wurde diese Einwirkung nicht näher verfolgt.

Es ist jedoch zweifellos, dass dieselbe in analoger Weise wie bei dem zweifach gebromten Keton stattgefunden hat, d. h. dass das Bromatom der Seitenkette durch den Anilinrest ersetzt wurde.

Oxydation des Ketons mit Kaliumpermanganat.

Besonders interessant war auch hier wieder die Oxydation des einfach gebromten Ketons.

Nach den Beobachtungen von Gärttner und Hell wurde bei der Oxydation des zweifach gebromten Ketons $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ mit Chamäleonlösung neben Bromanissäure $C_8H_7BrO_3$ eine Ketonsäure $C_{10}H_9BrO_4$ erhalten, während Essigsäure nur in äusserst minimaler Menge nachgewiesen werden konnte. Dieselben schlossen daraus, dass die Konstitution des Ketons durch die Formel

$C_6H_3(OCH_3)BrCH_2COCH_2Br$ ausgedrückt werden müsse und dass weiterhin im Anethol nicht die Methylvinyl, sondern die Allylgruppe anzunehmen wäre.

Analog mit dieser Beobachtung müsste sich aus dem einfach gebromten Keton $C_{10}H_{11}BrO_2$ neben Anissäure $C_8H_8O_3$ eine bromfreie Ketonsäure $C_{10}H_{10}O_4$ erhalten lassen und die Bildung der Essigsäure sich gleichfalls auf ein Minimum beschränken. Diese Voraussetzung wurde jedoch zur grossen Überraschung nicht erfüllt.

Oxydierte man das einfach gebromte Keton mit der (3 Atome O) entsprechenden Menge von übermangansaurem Kali in wässriger Lösung, so erhielt man aus der von dem Braunstein abfiltrierten alkalischen Lösung beim Versetzen mit Schwefelsäure eine reichliche Menge einer, aus heissem Wasser in Nadeln kristallisierenden Säure, welche nach ihrem Schmelzpunkte 185° aus reiner Anissäure bestand. Die von der Anissäure abfiltrierte saure Flüssigkeit wurde bis auf 1/3 abdestilliert, das Destillat mit Silbercarbonat gesättigt, wodurch ziemlich viel Silberacetat erhalten werden konnte. Aus dem Rückstande schied sich beim Erkalten noch ein kleiner Teil von Anissäure aus. Dieselbe wurde durch Filtrieren entfernt und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers konnte jedoch eine leicht lösliche Ketonsäure nicht nachgewiesen werden. Der unbedeutende Rückstand, der beim Verdunsten des Äthers hinterblieb, löste sich ziemlich schwer in Wasser und bestand, seinem Schmelzpunkte 185° nach zu urteilen, ausschliesslich aus Anissäure.

Dieses verschiedene Resultat ist sehr auffallend.

Es lässt sich dasselbe nur durch die Annahme einer verschiedenartigen Konstitution des Anetholdibromids $C_{10}H_{12}Br_2O$ und des Monobromanetholdibromids $C_{10}H_{11}Br_3O$ erklären. Die Zusammensetzung des letzteren ist, wie das Auftreten einer gebromten Ketonsäure und das Fehlen der Essigsäure beweist, durch die Formel:

$$C_6H_3BrCH_2CHBrCH_2Br$$
$$OCH_3$$

wiederzugeben. Die Zusammensetzung des Anetholdibromids muss aber nach den soeben mitgeteilten Resultaten durch die Formel:

$$C_6H_4CHBrCHBrCH_3$$
$$OCH_3$$

, und das durch Oxydation daraus erhaltene Keton durch die Formel:

$$C_6H_4CHBrCOCH_3$$
$$OCH_3$$

ausgedrückt werden, da der Angriff des Sauerstoffs an der halogenhaltenden Gruppe stattfinden wird.

Da nun das Anetholdibromid als dasjenige Produkt angesehen werden muss, welches bei der Einwirkung des Broms auf Anethol zuerst sich bildet, so bleibt zur Erklärung der oben begründeten Verschiedenheit der beiden Verbindungen keine andere Wahl, als eine, durch den Eintritt des Broms in den Kern veranlasste Verschiebung des Schwerpunktes und Veränderung der gegenseitigen Affinitätsbeziehungen des Moleküls anzunehmen.

Um diese eigentümlichen Verhältnisse genauer zu verfolgen, hielt ich es der Mühe wert, auch noch ein höheres Bromsubstitutionsprodukt des Anethols darzustellen und dasselbe auf sein Verhalten gegen die ver-

schiedenartigen Reagentien, besonders gegen Oxydationsmittel zu untersuchen.

Darstellung des Dibromanetholdibromids. $C_{10}H_{10}Br_4O$.

Ich stellte mir daher aufs neue eine grössere Menge Monobromanetholdibromid her und schmolz dasselbe mit einem bestimmten Gewichtsteile Brom (9 gr Brom auf je 20 gr Substanz) in Röhren ein und erhitzte dieselben längere Zeit im Wasserbade. Schon in der Kälte fand eine lebhafte, von Bromwasserstoffentwicklung begleitete Einwirkung des Broms statt. Nach dem Erhitzen wurden die Röhren geöffnet und nach Entweichenlassen des in Strömen sich entwickelnden Bromwasserstoffs wurden diese wieder zugeschmolzen und erhitzt und dieses Verfahren mehrmals wiederholt, bis sich kein zu starker Druck mehr bemerkbar machte. Der sirupdicke Röhrenin halt wurde hierauf in Äther gelöst und die ätherische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunstet. Hiebei blieb ein dicker Kristallbrei zurück, welcher mit kaltem Alkohol angerieben, zwischen Filtrierpapier gepresst, dann mit leicht flüchtigem Petroleumäther wieder angerieben und auf dem Saugfilter damit ausgewaschen wurde, wobei ein verhältnismässig rein aussehendes Kristallmehl zurückblieb. Dasselbe wurde aus heissem Petroleumäther umkristallisiert und auf diese Weise in feinen schönen Nadeln vom Schmelzpunkte 113°—114° erhalten.

Die Brombestimmung ergab:

1. 0,284 gr S. — 0,460 gr AgBr.
2. 0,282 „ „ — 0,454 „ „

oder 1. 68,66 % Br, 2. 68,43 % Br.

Die Formel $C_{10}H_{10}Br_4O$ verlangt 68,67 % Br.

Die Ausbeute an dem reinen Dibromanetholdibromid war nicht sehr gross. Die Hauptmasse bildete eine tief dunkelbraune sirupartige Mutterlauge, aus welcher nach längerem Stehen bei niederer Temperatur sich grosse, dicke Kristalle abschieden. Dieselben wurden durch Abpressen möglichst von der anhängenden Mutterlauge befreit und aus leicht flüchtigem Petroleumäther umkristallisiert, wobei sie warzenförmige Kristalle gaben, welche einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt, als die obigen feinen Nadeln, nämlich 89° besassen.

Die Brombestimmung stimmte jedoch auch hier auf ein Dibromanetholdibromid $C_{10}H_{10}Br_4O$ und zwar gaben:

1. 0,304 gr S. — 0,490 gr AgBr.
2. 0,300 „ „ — 0,484 „ „

oder 1. 68,42 % Br, 2. 68,33 % Br.

Berechnet für:

$$C_{10}H_{10}Br_4O = 68{,}67\ \%\ Br,$$

so dass man hier wahrscheinlich zwei isomere Verbindungen anzunehmen hat. Der Unterschied dieser beiden Verbindungen zeigte sich neben ihrem verschiedenen Schmelzpunkte auch noch durch die verschiedene Löslichkeit in Petroleumäther.

Das bei 113°—114° schmelzende Produkt war schwerer löslich und kristallisierte fast vollständig heraus; das bei 89° schmelzende Produkt löste sich dagegen schon in kaltem Petroleumäther und schied sich erst beim Verdunsten desselben aus. Bei der Oxydation mit Chromsäure erhielt man aus beiden Produkten dieselben Verbindungen.

Oxydation des bei 113°—114° schmelzenden Dibromanetholdibromids mit Chromsäure.

Beim Eintragen des Tetrabromids in die eisessigsaure Lösung von Chromsäure (2 Mol.) fand schon in der Kälte eine sehr lebhafte Reaktion unter Bromentwicklung statt und beim Erwärmen war die Oxydation schon nach ganz kurzer Zeit beendet. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs wurde die Masse in Wasser gegossen und mit Sodalösung ausgekocht, wodurch eine kleine Quantität von Säuren, von denen später die Rede sein soll, aufgenommen wurde.

Der in Natriumcarbonat unlösliche Teil des Oxydationsproduktes wurde in Äther gelöst und daraus durch Alkohol gefällt. Man erhielt so ein gelblich gefärbtes amorphes Pulver, welches sich leicht in Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Eisessig löste und vollständig unlöslich in Petroleumäther war. Beim Verdunsten dieser Lösungsmittel blieb es auch wieder als gelbes Pulver zurück, welches keine Andeutung von kristallinischer Struktur zeigte.

Der Schmelzpunkt lag bei 135°.

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Werte gefunden:

1. 0,325 gr S. — 0,450 gr AgBr.
   0,397 „ „ — 0,433 gr CO_2

und 0,061 gr H_2O.

2. 0,322 gr S. — 0,445 gr AgBr.
   0,429 „ „ — 0,467 gr CO_2

und 0,082 gr H_2O.

1.	2.
Br. 58,76 %.	Br. 58,69 %.
C. 29,72 %.	C. 29,60 %.
H. 1,70 %.	H. 2,12 %.

Berechnet für:

$C_{10}H_9Br_3O_2$

Br. 59,8 %.
C. 29,9 %.
H. 2,2 %

Der etwas zu nieder gefundene Bromgehalt erklärte sich dadurch, dass die Zerstörung der Substanz durch Salpetersäure in der Carius'schen Röhre ausserordentlich schwer vor sich ging. Die Einwirkung der Chromsäure auf das höhere Anetholbromid hatte somit gleichfalls in der bei dem niederen Bromid beobachteten Weise stattgefunden. Es entstand ein Keton $C_{10}H_9Br_3O_2$, in welchem noch 3 Atome Brom, 2 im aromatischen Kern und 1 in der Seitenkette vorhanden waren. Ausserdem fanden sich in der, zum Auskochen des rohen Oxydationsproduktes benützten Sodalösung gebromte Säuren vor.

Beim Fällen mit Salzsäure wurde ein dunkel gefärbter Niederschlag erhalten, welcher nach wiederholtem Auflösen in Alkalien und Fällen mit Säuren ein dunkles Aussehen besass und der bei 210° noch nicht geschmolzen war. Wahrscheinlich lag hier eine Dibromanissäure $C_8H_6Br_2O_3$ vor. Die von dieser Säure abfiltrierte Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Es blieb ein rotbrauner harziger Körper zurück, welcher sich in Wasser ziemlich leicht mit weinroter Farbe löste und beim Verdunsten der wässerigen

Lösung in feinen Nadeln herauskristallisierte, welche durch wiederholtes Umkristallisieren vollständig rein erhalten werden konnten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 85°. Sie lösten sich leicht in Alkalien, ebenso in Wasser.

Die Bestimmung des Bromgehaltes dieser Verbindung lieferte:

0,243 gr S. — 0,260 gr AgBr.

oder 45,26 % Br.

Berechnet für:

$C_{10}H_8Br_2O_4$ = 45,4 % Br.

Nach diesem Ergebnis der Analyse lag hier eine Ketonsäure vor und zwar eine Dibromketonsäure, etwa von der Zusammensetzung:

$$C_6H_2Br_2\overset{OCH_3}{CH_2}CO.COOH.$$

Leider war die Menge dieser Säure so gering, dass ich für jetzt noch keine eingehende Untersuchung mit derselben anstellen konnte. Dagegen erhielt ich das dreifach gebromte Keton $C_{10}H_9Br_3O_2$ in hinreichender Menge, um dasselbe auf sein Verhalten gegen Ammoniak, Anilin und übermangansaures Kali prüfen zu können.

Einwirkung von Ammoniak auf das Keton.

Beim Erhitzen im Wasserbade mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak fand keine Einwirkung statt. Eine solche trat erst ein, wenn die Röhre auf 180° erhitzt wurde. Es resultierte nach dem Verdunsten des Alkohols und Ammoniaks ein bräunlicher Körper von amorpher Beschaffenheit, der sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Äther, Alkohol, Benzol, Petroleum-

äther, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff nicht löste. Ebenso unlöslich war er auch in verdünnten Säuren und in Wasser. Zum Schmelzen konnte derselbe nicht gebracht werden, sondern sublimierte bei sehr hoher Temperatur. Auf dem Platinblech verbrannte diese Verbindung ohne Rückstand. Beim Kochen mit konz. Salpetersäure bildete sich ein rötlicher Körper, welcher beim Erhitzen lebhaft verpuffte. In konz. Schwefelsäure löste sich das Produkt auf und fiel auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus.

Die Brombestimmung ergab:

1. 0,276 gr S. — 0,322 gr AgBr.
2. 0,289 „ „ — 0,340 „ „ „

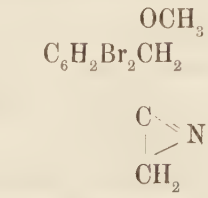
oder 1. 49,63 % Br, 2. 49,82 % Br.

Berechnet für die Formel:

$$C_{10}H_9Br_2NO = 50{,}1\ \%\ Br.$$

Es scheint somit, dass die Einwirkung des Ammoniaks analog den übrigen gebromten Ketonen vor sich gegangen ist.

Die Konstitutionsformel wäre dann hier:



Der Unterschied der Einwirkung lag hauptsächlich in der Temperatur. Während bei dem Mono- und Dibromketon das Ammoniak schon in der Kälte resp. im Wasserbade einwirkte, fand es hier erst bei höherer Temperatur statt.

Einwirkung von Anilin auf das Keton.

Von hervorragendem Interesse war aber die Einwirkung des Anilins auf das dreifach bromierte Keton. Erhitzte man dasselbe mit einer alkoholischen Anilinlösung längere Zeit am Rückflusskühler, so bildete sich neben bromwasserstoffsaurem Anilin ein chocoladefarbiger anscheinend amorpher Körper, der sich schwer in Alkohol, leichter in Äther und Benzol löste, aus diesen Lösungsmitteln aber stets amorph sich wieder abschied. Derselbe wurde dann in siedendem Anilin aufgelöst. Nach dem Erkalten der Lösung setzten sich prachtvolle, bronzefarbene, glänzende Blättchen ab, welche sich leicht durch Absaugen und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure von der überschüssigen Anilinlösung befreien liessen. Denselben Körper von gleichem Aussehen erhielt ich auch, wenn das Keton in überschüssigem siedendem Anilin aufgelöst wurde. Aus der abgesaugten Anilinlösung liess sich noch mehr von dieser Verbindung erhalten, wenn Alkohol hinzugefügt wurde, nur schied sich dieselbe dann nicht mehr kristallisiert, sondern, wie schon oben beschrieben, als amorphes chocoladebraunes Pulver ab, das aber durch Auflösen in siedendem Anilin leicht kristallisiert erhalten werden konnte. Auf dem Platinblech erhitzt, entwickelte das Produkt einen intensiv gelbgefärbten Dampf von eigentümlichem nicht unangenehmem aromatischem Geruch und verbrannte zuletzt ohne jeglichen Rückstand. In konz. Schwefelsäure löste es sich mit prachtvoller carmoisinroter Färbung und auf Zusatz von Wasser resultierte wieder der ursprüngliche amorphe, pulverförmige Körper. Auch in konz. Salpetersäure fand teilweise Auflösung unter Rotfärbung statt, von

konz. Salzsäure wurde dagegen die Verbindung nicht angegriffen.

Auffallenderweise enthielt diese kein Brom mehr, trotz der beiden, im Benzolkern noch anzunehmenden Bromatome.

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Werte erhalten:

Die bei 120° getrocknete Substanz gab:

0,147 gr S. — 0,417 gr CO_2 und 0,089 gr H_2O.

0,213 gr S. bei 16° und 730 mm 18 cbm N.

oder in Prozenten:

C. 76,87 %.
H. 6,7 %.
N. 9,61 %.

Diese analytischen Werte lassen zwei verschiedene Deutungen zu. Die Formel $C_{28}H_{27}O_2N_3$ entstanden nach der Gleichung:

$$C_{10}H_9Br_3O_2 + 6\ C_6H_5NH_2 = C_6H_2\ (NHC_6H_5)_2\ OCH_3$$
$$CH\ (NHC_6H_5)\ COCH_3$$
$$+ 3\ NH_2C_6H_5HBr$$

verlangt:

C. 76,9 %.
H. 6,1 %.
N. 9,8 %.

während die nach folgender Gleichung:

$$2\ C_{10}H_9Br_3O_2 + 11\ C_6H_5NH_2 =$$
$$C_6H_2\ (NHC_6H_5)_2 \begin{matrix} OCH_3 \\ CHCOCH_3 \\ NC_6H_5 \end{matrix}$$
$$C_6H_2\ (NHC_6H_5)_2 \begin{matrix} CHCOCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$$
$$+ 6\ NH_2C_6H_5HBr$$

entstandene Formel $C_{50}H_{47}O_4N_5$

C. 76,8 %

H. 6,0 %

N. 8,9 % verlangt.

Die Prozentzahlen dieser beiden Formeln kommen einander so nahe, dass eine Entscheidung durch die Analyse nicht möglich ist.

Soviel steht jedoch fest, dass das Anilin nicht nur das Bromatom der Seitenkette, sondern sämtliche Bromatome des Moleküls zum Austritt gezwungen hat.

Oxydation des Ketons mit Kaliumpermanganat.

Schliesslich führte ich noch mit der übrig gebliebenen kleinen Menge des Ketons einen Oxydationsversuch mit Chamäleonlösung aus. Dasselbe wurde ungleich schwerer von der oben genannten wässrigen Lösung angegriffen, als die entsprechenden vorhergehenden bromierten Ketone. Es bedurfte tagelangen Kochens mit der oxydierenden Lösung um nur wenige Gramm des Ketons zu oxydieren. Nachdem das entstandene Mangansuperoxyd abfiltriert war, wurde die alkalisch reagierende Lösung eingedampft und hierauf mit Schwefelsäure versetzt. Es entstand eine Trübung, wahrscheinlich von der Bildung einer kleinen Menge von Dibromanissäure $C_8H_6Br_2O_3$ herrührend, die jedoch zu gering war, um eine genaue Untersuchung zu gestatten.

Nach dem Abdestillieren der Lösung konnte im Destillate keine Essigsäure nachgewiesen werden, dagegen war es möglich, durch Ausschütteln mit Äther einen kleinen Teil einer Verbindung zu erhalten, welche sich ziemlich leicht in Wasser löste und daraus in kleinen

feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 85° kristallisierte und daher ohne Zweifel mit der vorher beschriebenen, bei der Oxydation des Tetrabromids $C_{10}H_{10}Br_4O$ mit Chromsäure als Nebenprodukt erhaltenen Dibromketonsäure $C_{10}H_8Br_2O_4$ identisch war. In den Mangansuperoxyd-Niederschlägen befand sich noch ein erheblicher Teil nicht oxydierten Ketons, welcher durch Extrahieren mit Äther wieder gewonnen werden konnte.

Zum Schlusse machte ich noch einige Versuche über das Verhalten des Tetrabromids $C_{10}H_{10}Br_4O$ gegen Zinkstaub und Anilin.

Reduktion des Dibromanetholdibromids mit Zinkstaub.

Brachte man in die ätherische Lösung des Tetrabromids überschüssigen Zinkstaub, so machte sich eine deutliche Erwärmung bemerkbar. Nach längerem Kochen am Rückflusskühler wurde die Ätherlösung abfiltriert und der Äther abdestilliert. Der hiebei zurückbleibende Rückstand wurde dann aus leicht flüchtigem Petroleumäther umkristallisiert, wobei derbe, glänzende Prismen vom Schmelzpunkte 76° erhalten wurden.

Die Brombestimmung ergab:

1. 0,169 gr S. — 0,208 gr AgBr.
2. 0,203 „ „ — 0,250 „ „ „

oder 1. 52,07 % Br. 2. 52,21 % Br.

Berechnet für:

$C_{10}H_{10}Br_2O$ = 52,2 % Br.

Die Verbindung entsprach somit einem Dibromanethol $C_{10}H_{10}Br_2O$. Beim Übergiessen mit Brom wurde

das letztere lebhaft und ohne BrH-Entwicklung aufgenommen, indem sich das ursprüngliche, bei 113°—114° schmelzende Dibromanetholdibromid $C_{10}H_{10}Br_4O$ wieder zurückbildete. Aus diesem Reduktionsversuche geht hervor, dass bei der weiteren Bromierung des Tribromids $C_{10}H_{11}Br_3O$ das vierte Bromatom ebenfalls in den Kern tritt.

Einwirkung von Anilin auf das Dibromanetholdibromid.

Wurde das Tetrabromid mit überschüssigem Anilin zusammengebracht, so trat unter schwacher Erwärmung eine vollständige Lösung ein und beim Erhitzen entwickelte sich eine lebhafte Reaktion, wobei sich bromwasserstoffsaures Anilin abschied. Dasselbe wurde abfiltriert und die Anilinlösung mit Salzsäure versetzt; es resultierte ein gelbliches Pulver, welches nicht kristallisiert erhalten werden konnte und sich leicht in Äther, Alkohol und Benzol löste. Beim Verdunsten der Lösungsmittel aber blieb ein harziger, nicht mehr fest werdender Körper zurück. Das feste, durch Versetzen seiner Anilinlösung mit Salzsäure erhaltene Produkt wies einen Schmelzpunkt von 82° auf.

Die Bestimmung seines Bromgehalts lieferte:

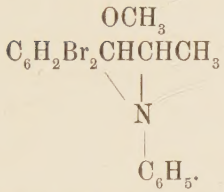
0,316 gr S. — 0,300 gr AgBr.

oder 40,18 % Br.

Berechnet für:

$C_{16}H_{15}OBr_2N$ = 40,3 % Br.

Die Konstitution dieser Verbindung entspricht wahrscheinlich der folgenden Formel:



Bemerkenswert ist der Unterschied, welcher zwischen der Einwirkung des Anilins auf das Dibromanetholdibromid und das daraus durch Oxydation gewonnene Keton besteht. Während in dem ersten Falle die beiden Bromatome des Kerns noch unangegriffen bleiben, werden in dem letzteren Falle auch diese durch das Anilin ersetzt.